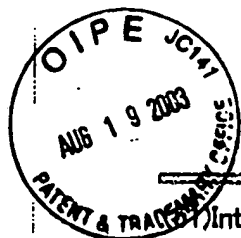


## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN



(11)Publication number : 07-114188

(43)Date of publication of application : 02.05.1995

 RECEIVED  
 AUG 20 2003  
 TC 1700

Int.Cl.

G03F 7/075

G03C 1/676

G03F 7/004

G03F 7/38

H01L 21/027

(21)Application number : 05-262287

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 20.10.1993

 (72)Inventor : UEDA HIDEMI  
 TSUSHIMA HIROSHI  
 SUMIYOSHI IWAO

**(54) POLYSILANE-CONTAINING PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THE SAME**
**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a photosensitive resin compsn. requiring a short time when it is photodegraded because of enhanced sensitivity of polysilane to photodegradation.

**CONSTITUTION:** This photosensitive resin compsn. contains polysilane having a structure represented by the formula [where each of R1-R4 is a group selected from among optionally substd. aliphatic, alicyclic and arom. hydrocarbon groups and each of (m) and (n) is an integer], an optical radical generating agent and an oxidizing agent.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

05.04.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3274918

[Date of registration]

01.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-114188

(43) 公開日 平成7年(1995)5月2日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/075	5 1 1			
G 0 3 C 1/675		A 9413-2H		
G 0 3 F 7/004	5 0 3			
		7352-4M	H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R
		7352-4M		5 6 8

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-262287

(22) 出願日 平成5年(1993)10月20日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 上田 英美

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 津島 宏

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

(72) 発明者 住吉 岩夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社内

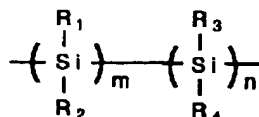
(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 ポリシラン系感光性樹脂組成物およびそれを用いるパターン形成方法

(57) 【要約】

【構成】 式

【化1】



【式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基からなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、そして $m$ および $n$ は整数である。】で示される構造のポリシラン、光ラジカル発生剤および酸化剤を含有する感光性樹脂組成物。

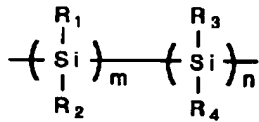
【効果】 ポリシランの光分解に対する感度が向上し、光分解に要する時間が短い感光性樹脂組成物が提供された。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

【化1】



【式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ は置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基からなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、そして $m$ および $n$ は整数である。】で示される構造のポリシラン、光ラジカル発生剤および酸化剤を含有する感光性樹脂組成物。

【請求項2】 色素をさらに含有する請求項1記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 基材上に請求項1記載の感光性樹脂組成物から成る感光層を形成する工程；該感光層をパターンに応じて選択的に露光することによりパターン状の潜像を形成する工程；潜像が形成された感光層を金属酸化物のゾルに浸漬する工程；を包含する金属酸化物の薄膜パターンの形成方法。

【請求項4】 前記金属酸化物のゾルが染料または顔料を含む請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリシラン系感光性樹脂生成物、およびそれを用いるパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、極微細なパターンを高精度で形成するフォトリソの開発を目的として、ポリシランを用いた二層レジストに関する研究が活発に行われている。また、津島らは、ポリシラン薄膜に紫外線照射後、染料ないしは顔料を含む金属酸化物のゾルに浸漬することにより得られる着色パターンがカラーフィルターに応用可能であることをこれまでに見出ししている(特願平4-68243号)。

【0003】しかし、ポリシランの光分解は、反応速度が遅くかつ低感度であるため、長時間の露光を必要とする。したがって、生産性が低下するという問題が生じていた。

【0004】ポリシランの光分解に対する感度を向上させるには、トリアジン等の増感剤または過酸化物をポリシランに添加すると効果的であることがこれまでに見出されている(特開昭61-189533号公報、G.M.ウォラフ(Wallraff)ら、Polym.Mat.Sci.Eng.,第66号、第105頁(1992年))。しかし、これらの先行技術では露光時間がまだ長く、露光時間短縮のためには多量の増感剤を加えねばならない。多量の添加物はポリシランそのものの物性を低下させるので、できるだけ少量の添加物でポリシ

2

ランの光分解に対する感度を向上させることが望まれている。

【0005】

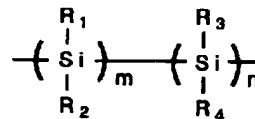
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来の問題を解決するものであり、その目的とするところは、短い露光時間で感光が可能なポリシラン系感光性樹脂組成物、およびそれを用いるパターン形成方法を提供することにある。

【0006】

10 【課題を解決するための手段】本発明は、式

【0007】

【化2】



【0008】【式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ および $R_4$ はメチル基、 $n$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、フェニルメチル基、トリフルオロプロピル基およびノナフルオロヘキシル基のような置換もしくは無置換脂肪族炭化水素基、 $p$ -トリル基、ビフェニル基およびフェニル基のような芳香族炭化水素基、およびシクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基のような置換もしくは無置換脂環式炭化水素基からなる群からそれぞれ独立して選択される基であり、 $m$ および $n$ は整数である。】で示される構造のポリシラン、光ラジカル発生剤および酸化剤を含有する感光性樹脂組成物を提供するものであり、そのことにより上記目的が達成される。

【0009】本発明に用い得る上記ポリシランにおいては、脂肪族または脂環式炭化水素の場合、炭素数は1~10、好ましくは1~6であり、芳香族炭化水素の場合、炭素数6~14、好ましくは6~10である。 $R_1$ ~ $R_4$ 基の種類、および $m$ および $n$ の値は特に重要でなく、このポリシラン樹脂が有機溶媒可溶性であり、均一な薄膜(厚さ0.1~10 $\mu$ m)でコーティング可能なものであればよい。

【0010】本発明に用いる光ラジカル発生剤とは、光によってハロゲンラジカルを発生する化合物である。これは、Si-Si結合が、ハロゲンラジカルにより効率よく切断されることに着目して、ポリシランの光に対する感度を増大させるために本発明の感光性樹脂組成物に添加される。

【0011】本発明の感光性樹脂組成物に酸化剤を更に配合することによりSi-Si結合に容易に酸素が挿入され、光ラジカル発生剤と酸化剤との相互作用により相乗効果が得られ、ポリシランの光分解に対する感度を向上することが可能である。本発明に用いる酸化剤とは酸素供給源となる化合物である。

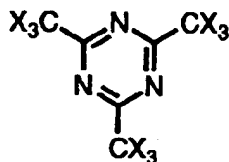
【0012】光ラジカル発生剤としては、光によってハロゲンラジカルを発生する化合物であれば特に限定されないが、例えば、式

50

3

【0013】

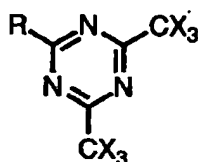
【化3】



【0014】【式中、XはClまたはBrである。】で示される2,4,6-トリス(トリハロメチル)-1,3,5-トリアジン、

【0015】

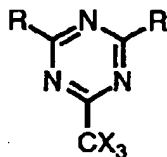
【化4】



【0016】【式中、XはClまたはBrであり、Rは置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基である。】で示される2-置換-4,6-ビス(トリハロメチル)-1,3,5-トリアジン、および式

【0017】

【化5】



【0018】【式中、XはClまたはBrであり、R<sub>1</sub>およびR<sub>2</sub>は置換もしくは無置換の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基および芳香族炭化水素基である。】で示される2,4-置換-6-トリハロメチル-1,3,5-トリアジンなどが挙げられる。

【0019】酸化剤としては、酸素供給源となる化合物であれば特に限定されないが、例えば、過酸化物、アミノオキシドおよびホスフィンオキシドなどが挙げられる。

【0020】光ラジカル発生剤、酸化剤とも、ポリシラン100重量部に対してそれぞれ1~30重量部混合すれば、実用に供し得る。また、光ラジカル発生剤および酸化剤の他に適当な色素を加えることにより、色素の光励起によりハロゲンラジカルを発生させることも可能である。

【0021】本系の最適組成は、ポリシラン100重量部に対して、光ラジカル発生剤1~30重量部、酸化剤1~30重量部、さらに色素を1~20重量部を配合したものである。ここで用いる色素は、クマリン系、シアニン系、

4

メロシアニン系等、多種類の可溶性色素が有効である。

【0022】本発明の薄膜パターン形成法では、まず、本発明の感光性樹脂組成物から成る感光層が適当な基材上に形成される。基材は、その形状、材質を特に限定されない。用途にあわせて、ガラス板、金属板、プラスチック板等が使用し得る。

【0023】このような基材上に感光層が形成される。均一な厚さの感光層を形成可能であれば、形成法は特に限定されない。上記のポリシラン、光ラジカル発生剤、酸化剤さらに必要に応じて加える色素は、いずれもトルエン、THFなどのような各成分を溶解可能ないずれかの溶媒を用いて溶液とし、スピンコーターにより塗布することができる。溶液の濃度は5~15%が好適である。感光層は0.1~10μmの範囲の乾燥膜厚に形成することが好ましい。

【0024】薄膜パターンを形成する工程の一例を図1の(a)~(d)に示す。まず、図1(a)に示すように、上述のような基板101と感光層102からなるパターン薄膜形成用積層体104は、水銀灯のような紫外もしくは可視光源を用いてパターンに応じて照射される。通常は、紫外もしくは可視光110の照射は薄膜形成用積層体104上に重ねられたパターンマスク103を通して行われる。

【0025】本発明で用いられる光源は、光ラジカル発生剤または色素が感光する波長を有する。この照射は、好ましくは、感光層の厚さ1μm当たり0.2~5 J/cm<sup>2</sup>の光量で行われる。

【0026】感光層に存在するSi-Si結合は光照射により切断されてSi-OH(シラノール基)が生成する。したがって、照射された薄膜形成用積層体にはパターンに応じてシラノール基を有する潜像が形成される。

【0027】次いで、シラノール基を有する潜像が形成された薄膜形成用積層体を金属酸化物ゾル溶液に浸漬することにより薄膜形成用積層体のパターン部分にゾルが吸着される。感光層を膨潤させて吸着速度を速めるために、必要に応じてアセトニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフランのような水溶性有機溶剤を金属酸化物ゾルに添加してもよい。このような水溶性有機溶剤は、好ましくはゾル溶液中に1~30重量%の量で含有される。溶剤の含有量が30%を上まわると感光層の部分的な再溶解が生じ、得られる薄膜の表面に乱れが生じうる。本発明では、一般に、ゾルの吸着は20~40℃に保温されたゾル溶液に薄膜形成材料を1~40分間浸漬することにより好適に行われる。

【0028】金属酸化物ゾルの材料としては、一般的にゾルゲル法で使う材料が使用できる。例えば、目的の機能により金属の種類が異なるが、Si、Zr、Pb、Ti、Ba、Sr、Nb、K、Li、Ta、In、Sn、Zn、Y、Cu、Ca、Mn、Fe、Co、La、Al、Mg、V等アルコキシド、アセチルアセトナート、酢酸塩、アミン等の金属有機物、硝酸塩等の可溶性無機塩、あるいは酸化物微粒子の分散体が用いられ

る。これらをアルコール等の溶媒で溶液化し、酸または塩基等の触媒を使って縮重合反応させゾル化する。また、金属の置換基すべてを縮重合性の官能基にせず、一部有機の官能基を残すようにしてもよい。さらに、ゾル溶液に溶解または分散できる材料を加えてもよい。

【0029】Siのアルコキシドを使った場合をあげると、テトラエトキシシランをエタノール-水の混合溶液に溶解させ、塩酸を加えて室温で2時間攪拌することで、テトラエトキシシランは加水分解、脱水縮合して均質なシリカゾルが得られる。

【0030】シリカゾルの場合、組成としては、テトラエトキシシラン100重量部に対してエタノール50~200重量部、水1~200重量部、塩酸0.1~3重量部が好ましい。また、場合によっては、さらに水溶性の有機溶剤、例えばアセトニトリル、ジオキサン、テトラヒドロフランを加えてもよい。

【0031】金属酸化物ゾルは感光層の紫外線照射部に吸着して感光層内部に取り込まれているものと、考えられる。吸着は、感光層の紫外線照射部に存在する微細な孔を通して、内部に進行すると考えられる。ゾル粒子の直径は数nm~数十nmであり、拡散しながら固着可能であり、ゾル粒子と共存する適当な大きな粒子状材料もゾル粒子と共に、ゾル粒子単独の場合と同様に内部への拡散が可能であることが確認されている。

【0032】従って、ゾル粒子の吸着に供って機能を発現させる場合、次の4通りが考えられる。ゾル粒子そのものが機能性原子または機能性基を含む場合；ゾル粒子と共に感光層に吸着し得る粒子状材料が共存する場合；ゾルに溶解し得る化合物または高分子材料が共存する場合；およびゾル粒子自体を感光層の紫外線照射部分に吸着させた後に非吸着部分を除去し、凹凸表面形状を形成し、機能を発現する場合。もちろん、これら2種以上を組合せて機能を発現させてもよい。

【0033】機能性原子としてはフッ素等が例示され、これらを多く含むゾルを形成し、これを感光層に吸着させれば、フッ素による親水性を感光層上にパターン化することができる。このような方法に用いる機能性基としては、更に疎水性基であるアルキル基等が、イオン交換性基であるカルボキシル基、スルホ基、酸性水酸基、アミノ基等が挙げられる。

【0034】粒子状材料としては例えば銅や銀粒子が挙げられ、これらを共存させたゾルを得、これをゾル粒子と共に感光層に吸着させることにより、銅や銀を感光層にパターン化して含ませることができる。

【0035】シリカゾルを用いる場合、粒子状材料はシリカゾルを用いて分散するか、一度非イオン性の界面活性剤を用いて分散しておき、シリカゾル調製時に混合してもよい。この場合、粒子状材料の粒子径は500nm以下、好ましくは200nm以下にする必要がある。粒子径が500nmを超えるとゾル液に浸漬しても粒子が感光層の照射

部に拡散できず固着できない。粒子径は通常の遠心沈降法で測定できる。シリカゾル粒子が粒子状材料表面に吸着しているものと考えられる。粒子表面へのシリカゾルの吸着はゼータ電位を測定すれば、簡単に確認できる。例えば、非イオン性の界面活性剤を使って分散させた材料のゼータ電位はシリカゾル吸着により表面にシラノール基が存在し、-5~25mVで安定化する。

【0036】ゾル溶液に溶解できる材料としては、水またはアルコールに溶解する材料で、シリカゾルのシラノール基と相互作用する材料であれば、ゾル粒子と共に感光層の照射部に拡散し固着できる。例えば、高分子材料の場合、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、セルロース等のアルコール性の水酸基をもつポリマー、ポリ(2-メチル-2-オキサゾリン)、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)等のアミド基含有のポリマーが適している。これらの材料を感光層に含有させ、材料が分解しない低温でゲル化させることで柔軟性を、材料が分解する温度以上でゲル化させることで、材料が分解した後に残る孔を利用して多孔性等の機能を付与することができる。また、着色を目的とした場合、ゾル中に染料または顔料を溶解もしくは分散させることで着色パターン形成が可能である。

【0037】パターン部分にゾルが吸着した薄膜形成用積層体はゾル液を除去した後に乾燥させる。ゾル液を除去する方法としては、水洗する方法およびエアブローで吹き飛ばす方法等を用い得る。

【0038】乾燥は、感光層の露光部分に吸着したゾル粒子のゲル化をさらに進行させるために例えば、100℃以上で30分から2時間乾燥させる。乾燥温度は用いる基板、ゾル液中に含有させた機能材料の許容範囲でできるだけ高くすることで、より硬い耐性の優れた膜となる。ガラス基板を用い、ゾルとしてシリカゾルを使った場合、400℃以上の加熱で有機の置換基が脱離して金属酸化物薄膜となる。

【0039】このような薄膜パターン形成工程により、図1(b)に示すように、所望にパターンニングされた薄膜形成用積層体104'が得られる。

【0040】光ディスク基板のアレグループのようにガラス表面に凹凸が必要な場合は、次いで、図1(c)に示すように全面露光し、残った感光層を分解させて除去すれば図1(d)のように凹凸のあるパターン薄膜が得られる。不必要な感光層を除去する方法としては、加熱により揮散させる方法や、溶剤を使って除去する方法がある。加熱により除去する場合は200℃以上で10~60分の加熱で十分である。この場合、ゾル粒子は機能性を有しなくても良い。

【0041】また、図1(a)~(b)の工程を、露光部分を変えて異なる配合のゾル液を使って繰り返せば、機能の異なる薄膜を同一基材上に簡単にパターンニングできる。

【0042】このような簡便な操作により、ゾル-ゲル

法による薄膜形成技術で大きな問題であったパターン化が解決できる。また、本発明の感光性樹脂組成物により、より短時間で露光が可能となり、生産性が向上する。

【0043】上述のように、本発明の薄膜パターン形成法では、パターニングのために必要なレジストを使ったフォトリソグラフィ工程が不要である。またこの方法により形成されるパターン薄膜は、未露光部の感光層を除去しなければ、凹凸の無い平坦な層になり、除去すれば、凹凸のあるパターン薄膜が形成できることから求める機能により選択が可能である。

【0044】また、パターニングは感光層の光分解の解像度が高いためにサブミクロンオーダーの解像度をもつ微細なパターン薄膜が形成できる特徴をもつため、スタンパー法よりも高密度な凹凸表面の加工にも適する。

【0045】この技術は応用範囲が広く、用いる基材、ゾルの材料により種々の機能をもつ薄膜パターニングが可能である。

【0046】

【実施例】以下の実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されない。本実施例で用いられる[%]はすべて重量基準である。

【0047】

【調製例1】攪拌機を備えた1000mlフラスコに、トルエン400mlおよびナトリウム13.3gを充填した。高速攪拌することによりナトリウムをトルエン中に微細に分散した後、ここにフェニルメチルクロロシラン61.6gを添加した。次いで、このフラスコの内容物を紫外線を遮断したイエロールーム中で111℃に昇温し、5時間攪拌することにより重合を行った。その後、得られる反応混合物にエタノールを添加することにより過剰のナトリウムを失活させ、水洗することにより有機層を分離した。この有機層をエタノール中に投入することによりポリシランを沈澱させた。得られた粗製のポリメチルフェニルシランをトルエン-エタノールから3回再沈澱させることにより、重量平均分子量20万のポリメチルフェニルシランを得た。

【0048】

【実施例1】調製例1で得られたポリメチルフェニルシラン100重量部と、2,4-ビス(トリクロロメチル)-6-(p-メトキシフェニルビニル)-1,3,5-トリアジン(TAZ-110) (みどり化学製)10重量部、および、3,3',4,4'-テトラ(ヒブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン(BTTB) (日本油脂製)15重量部をトルエンに溶解して、10%のトルエン溶液を得た。これを石英基板上にスピコート

添加剤(ポリシラン100重量部に対する重量部)

実施例No.

TAZ-110

BTTB

TPPO

露光時間(秒)

1

10

15

0

12

\*し、膜厚0.2 $\mu$ mの薄膜を得た。この薄膜について、ポリシランの光分解に対する感度を求めた。

【0049】大塚電子製MCPD-1000を用いて紫外線吸収スペクトルを測定し、ポリシランの $\lambda_{max}$ の吸収が1/2になるまでの紫外線照射時間を感度とした。但し、紫外線照射はGS製超高压水銀灯(CL-50-200A、500W)により行った。結果は表1に示す通りである。

【0050】

【実施例2】実施例1と同じポリシラン100重量部と、TAZ-110の10重量部、および、トリフェニルホスフィンオキサイド(TPPO) (東京化成製)10重量部について実施例1と同様に感度測定を行った。結果は表1に示す。

【0051】

【比較例1】実施例1と同じポリシラン100重量部のみについて実施例1と同様に感度測定を行った。結果は表1に示す。

【0052】

【比較例2および3】実施例1と同じポリシラン100重量部と、TAZ-110の10重量部または20重量部について実施例1と同様に感度測定を行った。結果は表1に示す。

【0053】

【比較例4~7】実施例1と同じポリシラン100重量部と、BTTBの15重量部または30重量部あるいはTPPOの10重量部または20重量部について実施例1と同様に感度測定を行った。結果は表1に示す。

【0054】

【実施例3】実施例1と同じポリシラン100重量部と、2,4,6-トリス(トリクロロメチル)-1,3,5-トリアジン(TCMT) (みどり化学製)10重量部、BTTBの15重量部、および、クマリン系色素3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン) (コダック製)5重量部をTHFに溶解して、10%のTHF溶液を得た。これを用いて実施例1と同様にサンプル作製した。

【0055】感度はポリシランの $\lambda_{max}$ の吸収が1/2になるまでの可視光照射時間とした。ただし、可視光照射にはGS製超高压水銀灯(CL-50-200A、500W)を用い、フィルターにより440nm以下の光をカットした。結果は表2に示す。

【0056】

【比較例8および9】実施例1と同じポリシラン100重量部と、TCMTの10重量部、およびBTTBの15重量部または実施例3と同じクマリン系色素5重量部について実施例3と同様に感度測定を行った。結果は表2に示す。

【0057】

【表1】

9

10

2	10	0	10	19
比較例1	0	0	0	62
比較例2	10	0	0	50
比較例3	20	0	0	25
比較例4	0	15	0	43
比較例5	0	30	0	42
比較例6	0	0	10	58
比較例7	0	0	20	56

【0058】

\* \* 【表2】

添加剤(ポリシラン100  
重量部に対する重量部)

実施例No.	TCMT	BTTB	ケリ	露光時間(秒)
3	10	15	5	120
比較例8	10	15	0	440
比較例9	10	0	5	630

【0059】

【調製例2】テトラエトキシシラン13g、エタノール20g、水13gをビーカーに入れ、攪拌させながら濃塩酸0.1gを加えて30℃で2時間攪拌して加水分解・脱水縮合させゾルを調整した。これにさらに水43g、アセトニトリル10gを加えて浸漬用のシリカゾルとした。

【0060】

【実施例4】実施例1と同じ配合のトルエン溶液を、縦5cm×横5cm×厚さ0.11cmのガラス基板にスピンコーター(ダイナパート社製PRS-14J)を用いて乾燥膜厚が2μmになるように塗布した。得られた薄膜パターン形成用積層体上に石英製フォトマスクを重ね、これに超高圧水銀灯平行露光装置(日本電池社製CL-50-200A)を用いて0.5J/cm<sup>2</sup>の光量の紫外線に露光した。フォトマスクを除去した後に、潜像が形成された積層体を調製例2のゾルに5分間浸漬した。浸漬後、水洗を行い200℃で30分乾燥させることによりシリカゲルのパターン薄膜を得た。

【0061】さらに、この薄膜パターン形成積層体上記の装置を使って、紫外線を0.5J/cm<sup>2</sup>の光量で全面照射し、200℃で30分間乾燥させるとシリカゲルのパターン以外の感光層は揮発分解し、ガラス基板上にシリカゲルの薄膜の凹凸パターンが形成された。さらにこれを600℃で30分焼成することで完全な酸化ケイ素のガラスに変化し、その凹凸プロファイルを日本真空製表面形状測定装置デクタク(Dektak)3STで測定すると高さ0.5μmのブレループが形成できていた。このようにスタンパー法やエッチング法を使わずにガラス表面の微細凹凸加工が可能であった。

【0062】

【比較例10】調製例1のポリシラン10%トルエン溶液を用いて、実施例4と同様のことを行くと、明確な潜像が形成されないためゾルが定着せず、十分な凹凸パターンが得られなかった。

【0063】

【調製例3】テトラエトキシシラン25g、エタノール25 ※50

※g、水17gから成る溶液に各色用の顔料10gを加え、さらにガラスビーズ100gを加えて20℃で2時間分散させた後に、塩酸0.3gを加えて20℃で2時間分散して調整した。また、着色材を添加していない同じ配合のゾル溶液を調整し、このゾル溶液30gと着色ゾル10gを混合し、さらに水を30g追加して着色用のゾル溶液とした。

【0064】レッド用顔料としてチバガイギー社製「マイクロリス(Microlith)レッド2BWA」を、ブルー用顔料としてチバガイギー社製「マイクロリスブルー4GWA」を、そしてグリーン用顔料としてチバガイギー社製「イルガライト(Irgalite)グリーンGLN-1」を用いた。

【0065】

【実施例5】実施例1と同じ配合のトルエン溶液を、縦5cm×横5cm×厚さ0.11cmのガラス基板上にスピンコーターを用いて塗布した。ついで、この塗膜を乾燥させることにより厚さ2μmの感光層を形成した。

【0066】得られたフィルタ材料上にカラーフィルタのレッド用透過パターンが形成された銀塩ネガティブフィルムを重ね、この積層体を超高圧水銀灯を用いて0.5J/cm<sup>2</sup>の光量の紫外線に露光した。銀塩ネガティブフィルムを除去した後に、潜像が形成されたフィルタ材料を、調製例3のレッド用着色ゾル溶液に浸漬した。

【0067】ついで、カラーフィルタのレッド用透過パターンが形成された銀塩ネガティブフィルムの代わりにカラーフィルタのブルー用透過パターンが形成された銀塩ネガティブフィルムを重ねて露光し潜像を形成した後、ブルー用着色ゾルを用いて2色目の着色を行った。

【0068】同様に、カラーフィルタのグリーン用透過パターンが形成された銀塩ネガティブフィルムおよびグリーン用着色ゾルを用いて3色目の着色を行い、カラーフィルタを得た。

【0069】得られたカラーフィルタは高透明で混色がなく、また、カラーフィルタの分光透過率を大塚電子MC PD-1000を用いて測定した結果、最大吸収波長部分でR: 3%、G: 6%、B: 4%であった。

## 【0070】

【比較例11】調製例1のポリシラン10%トルエン溶液を用いて実施例5と同様のことを行くと、露光により潜像が明確に形成されず、ゾルに浸漬しても十分な着色が得られなかった。

## 【0071】

【発明の効果】ポリシランの光分解に対する感度が向上し、光分解に要する時間が短い感光性樹脂組成物、およびそれを用いるパターン形成方法が提供された。

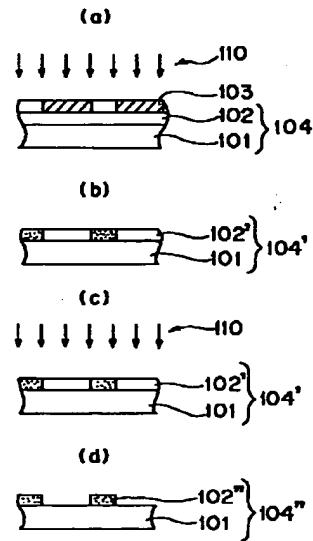
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のパターン形成方法による薄膜パターンを形成する工程の一例を示す図である。

## 【符号の説明】

101…基板、  
102…感光層、  
103…パターンマスク、  
110…紫外もしくは可視光。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>6</sup>

G03F 7/38

H01L 21/027

識別記号

512

弁内整理番号

7124-2H

FI

技術表示箇所



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a polysilane system photopolymer product and the pattern formation method of using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Research on the bilayer resist using polysilane is actively done for the purpose of development of the photoresist which forms a recent years very detailed pattern with high degree of accuracy. Moreover, Tsushima and others has found out that the coloring pattern obtained by being immersed in the sol of the metallic oxide which contains a color or a pigment in a polysilane thin film after UV irradiation can apply to a light filter until now (Japanese Patent Application No. No. 68243 four to J).

[0003] However, since a reaction rate is low sensitivity late, the photolysis of polysilane needs prolonged exposure. Therefore, the problem that productivity fell had arisen.

[0004] If a sensitizer or peroxides, such as triazine, are added to polysilane in order to raise the sensitivity to the photolysis of polysilane, the effective thing is found out until now (JP,61-189533,A, G.M. WORAFFU et al. (Wallraff), Polym.Mat.Sci.Eng., No. 66, the 105th page (1992)). However, in these advanced technology, the exposure time is still long, and in order to be exposure-time shortening, you have to add a lot of sensitizers. Since a lot of additives reduce the physical properties of polysilane itself, to raise the sensitivity to the photolysis of polysilane with a small amount of possible additive is desired.

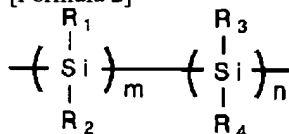
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention solves the above-mentioned conventional problem, and is made into the purpose is to offer the polysilane system photopolymer constituent which can be exposed, and the pattern formation method using it by the short exposure time.

[0006]

[Means for Solving the Problem] this invention is a formula [0007].

[Formula 2]



[0008] R1, R2, R3, and R4 among [formula A methyl group, n-propyl group, The substitution or the non-replaced aliphatic hydrocarbon machine like n-butyl, n-hexyl machine, a phenylmethyl machine, a truffle RUORO propyl group, and a nona fluoro hexyl machine, it is the basis chosen respectively independently of the group which consists of substitution like p-tolyl group, a biphenyl machine, an aromatic-hydrocarbon machine like a phenyl group and a cyclohexyl machine, and a methyl cyclohexyl machine, or a non-replaced alicyclic hydrocarbon machine, and m and n are integers ] The photopolymer constituent which comes out and contains the polysilane, the optical radical generating agent, and oxidizer of the structure shown is offered, and the above-mentioned purpose is attained by that.

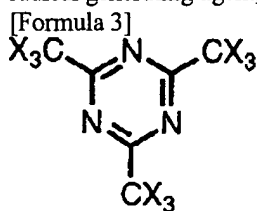
[0009] the above-mentioned polysilane which can be used for this invention -- setting -- the case of aliphatic series or an alicycle group hydrocarbon -- a carbon number -- 1-10 -- desirable -- 1-6 -- it is -- the case of an aromatic hydrocarbon -- carbon numbers 6-14 -- it is 6-10 preferably What is necessary is not to be important, and for this polysilane resin to be organic-solvent fusibility, and just to be able to coat an R1-R4 set kind and especially the value of m and n with a uniform thin film (0.1-10 micrometers in thickness).

[0010] The optical radical generating agent which can be used for this invention is a compound which generates a halogen radical by light. It is added by the photopolymer constituent of this invention in order that this may increase the sensitivity to the light of polysilane paying attention to Si-Si combination being efficiently cut by the halogen radical.

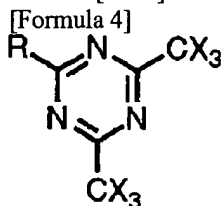
[0011] It is possible by blending an oxidizer with the photopolymer constituent of this invention further for oxygen to be easily inserted in Si-Si combination, and for the synergistic effect to be acquired according to the interaction of an optical radical generating agent and an oxidizer, and to improve the sensitivity to the photolysis of polysilane. The oxidizer which can be used for this invention is a compound used as an oxygen supply.

[0012] Although it will not be limited especially if it is the compound which generates a halogen radical by light as an optical

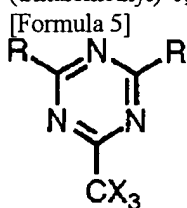
radical generating agent, it is a formula [0013], for example.



[0014] [-- X is Cl or Br among a formula] 2, 4 and 6-tris (trihalomethyl)-1,3,5-triazine which are come out of and shown, a formula [0015]



[0016] [-- X is Cl or Br among a formula, and R is the aliphatic hydrocarbon machine which is not replaced [ substitution or ], an alicyclic hydrocarbon machine, and an aromatic-hydrocarbon machine] The 2-substitution -4 come out of and shown, 6-screw (trihalomethyl)-1,3,5-triazine, and a formula [0017]



[0018] [-- X is Cl or Br among a formula, and R1 and R2 are the aliphatic hydrocarbon machine which is not replaced [ substitution or ], an alicyclic hydrocarbon machine, and an aromatic-hydrocarbon machine] It comes out and the 2 and 4-substitution-6-trihalomethyl-1,3,5-triazine shown is mentioned.

[0019] Although it will not be limited especially if it is a compound used as the source of oxygen supply as an oxidizer, a peroxide, an amine oxide, phosphine oxide, etc. are mentioned, for example.

[0020] Practical use can be presented if an optical radical generating agent and an oxidizer carry out 1-30 weight section mixture to the polysilane 100 weight section, respectively. Moreover, it is also possible by adding suitable coloring matter besides an optical radical generating agent and an oxidizer to generate a halogen radical by optical pumping of coloring matter.

[0021] The optimal composition of this system blends 1 - 20 weight section with the optical radical generating agent 1 - 30 weight sections, an oxidizer 1 - 30 weight sections, and a pan for coloring matter to the polysilane 100 weight section. The coloring matter used here has [ a coumarin system, a cyanine system, a merocyanine system, etc. ] the effective soluble pigment of varieties.

[0022] By the thin film pattern formation method of this invention, the photosensitive layer which consists of the photopolymer constituent of this invention is first formed on a suitable base material. Especially a base material does not have the configuration and the quality of the material limited. In accordance with a use, a glass plate, a metal plate, a plastic sheet, etc. can use it.

[0023] A photosensitive layer is formed on such a substrate. If formation of the photosensitive layer of uniform thickness is possible, especially the forming method will not be limited. Each can use as a solution the coloring matter added to the above-mentioned polysilane, an optical radical generating agent, and an oxidizer pan if needed using one of the solvents which can dissolve each component, such as toluene and THF, and it can be applied by the spin coater. 5 - 15% of the concentration of a solution is suitable. As for a photosensitive layer, it is desirable to form in the dryness thickness of the range of 0.1-10 micrometers.

[0024] An example of the process which forms a thin film pattern is shown in (a) - (d) of drawing 1. the layered product 104 for pattern thin film formation which consists of above substrates 101 and photosensitive layers 102 is first, like [ as shown in drawing 1 (a) ] a mercury-vapor lamp -- according to a pattern, it irradiates using ultraviolet or the visible light source Usually, irradiation of the light 110 is performed through ultraviolet or the pattern mask 103 piled up on the layered product 104 for thin film formation.

[0025] The light source used by this invention has the wavelength which an optical radical generating agent or coloring matter exposes. This irradiation is preferably performed with the quantity of light of per [ 0.2 ] micrometer in thickness of a photosensitive layer - 5 J/cm<sup>2</sup>.

[0026] Si-Si combination which exists in a photosensitive layer is cut by optical irradiation, and Si-OH (silanol group) generates it. Therefore, the latent image which has a silanol group according to a pattern is formed in the irradiated layered product for thin film formation.

[0027] Subsequently, the layered product for thin film formation in which the latent image which has a silanol group was formed is adsorbed by the pattern portion of the layered product for thin film formation in a sol by flooding with a metallic-oxide sol solution. In order to make a photosensitive layer swell and to speed up a rate of adsorption, you may add a water-soluble organic solvent like an acetonitrile, a dioxane, and a tetrahydrofuran to a metallic-oxide sol if needed. Such a water-soluble organic solvent is preferably contained in 1 - 30% of the weight of an amount in a sol solution. When the content of a solvent turns around 30% a top, partial remelting of a photosensitive layer arises and disorder may arise on the front face of the thin film obtained. Generally in this invention, adsorption of a sol is suitably performed by flooding thin film formation material with the sol solution kept warm by 20-40 degrees C for 1 - 40 minutes.

[0028] As a material of a metallic-oxide sol, the material generally used with a sol-gel method can be used. For example, although a metaled kind changes with functions of the purpose, the dispersing element of fusibility mineral salt, such as the metal organic substance, such as alkoxides, such as Si, Zr, Pb, Ti, Ba, Sr, Nb, K, Li, Ta, In, Sn, Zn, Y, Cu, calcium, Mn, Fe, Co, La, aluminum, Mg, and V, acetylacetonato, acetate, and an amine, and a nitrate, or an oxide particle is used. These are solution-ized with solvents, such as alcohol, a condensation polymerization reaction is carried out using catalysts, such as an acid or a base, and it solates. Moreover, all metaled substituents are not made into the functional group of condensation polymerization nature, but you may make it leave an organic functional group in part. Furthermore, you may add the material which can be dissolved or distributed to a sol solution.

[0029] By dissolving a tetrapod ethoxy silane in the mixed solution of ethanol-water, adding a hydrochloric acid, and stirring at a room temperature for 2 hours, if the case where the alkoxide of Si is used is raised, a tetrapod ethoxy silane is hydrolyzed, dehydration condensation is carried out and a homogeneous silica sol is obtained.

[0030] In the case of a silica sol, as composition, ethanol 50 - the 200 weight sections, water 1 - the 200 weight sections, and a hydrochloric acid 0.1 - 3 weight sections are desirable to the tetrapod ethoxy silane 100 weight section. Moreover, depending on the case, you may add the still more nearly water-soluble organic solvent, for example, an acetonitrile, a dioxane, and a tetrahydrofuran.

[0031] A metallic-oxide sol is considered [ sticking to the UV irradiation section of a photosensitive layer, and being incorporated inside the photosensitive layer, and ]. Adsorption lets the detailed hole which exists in the UV irradiation section of a photosensitive layer pass, and is considered to go on inside. The diameter of a sol particle is several nm - dozens of nm, it can fix being spread and it is checked that diffusion inside is possible also for a suitable big particle-like material which coexists with a sol particle like a sol particle independent case with a sol particle.

[0032] Therefore, when making adsorption of a sol particle discover a \*\*\*\*\* function, the following four kinds can be considered. When the particle-like material which can stick to a photosensitive layer with; sol particle when the sol particle itself contains a functional atom or a functional machine lives together; when a non-adsorbing portion is removed after making; and the sol particle itself stick to the UV irradiation portion of a photosensitive layer, when the compound or polymeric materials which may be dissolved in a sol lives together, the shape of concavo-convex surface type is formed and a function is discovered. Of course, you may make a function discover combining these two or more sorts.

[0033] If a fluorine etc. is illustrated as a functional atom, the sol containing many these is formed and this is made to stick to a photosensitive layer, the water repellence by the fluorine can be patternized on a photosensitive layer. The carboxyl group whose alkyl group which is a hydrophobic radical further is an ion-exchange nature machine as a functional machine used for such a method, a sulfonic group, an acid hydroxyl group, the amino group, etc. are mentioned.

[0034] Copper and silver can be patternized and included in a photosensitive layer by mentioning copper and a silver-granule child as a particle-like material, obtaining the sol which made these live together, and making this stick to a photosensitive layer with a sol particle.

[0035] When using a silica sol, it distributes using a silica sol, or distributes using the surfactant of non-ionicity [ once ], and particle-like material may be mixed at the time of silica-sol manufacture. In this case, it is necessary to set preferably 500nm or less of particle diameters of particle-like material to 200nm or less. If a particle diameter exceeds 500nm, even if it will flood with sol liquid, a particle cannot be spread in the irradiation section of a photosensitive layer, and cannot fix. A particle diameter can be measured by the usual centrifuge. A silica-sol particle is considered to stick to a particle-like material-list side. Adsorption of the silica sol on the front face of a particle can be easily checked, if F-potential is measured. For example, a silanol group exists in a front face by silica-sol adsorption, and the F-potential of the material distributed using the surfactant of non-ionicity is stabilized by -5--25mV.

[0036] As a material which can dissolve in a sol solution, it is the material which dissolves in water or alcohol, and if it is the material which interacts with the silanol group of a silica sol, it can spread and fix in the irradiation section of a photosensitive layer with a sol particle. For example, in the case of polymeric materials, the polymer of amide group content, such as polymer with the hydroxyl group of alcohol nature, such as polyvinyl alcohol, a polyethylene glycol, and a cellulose, poly (2-methyl-2-oxazoline), poly (N vinylpyrrolidone), and poly (N and N-dimethyl acrylamide), is suitable. A photosensitive layer is made to contain such material and making it gel at the low temperature which material does not decompose can give functions, such as porosity, by making flexibility gel above the temperature which material decomposes.using the hole which remains after material decomposes. Moreover, when it aims at coloring, formation of a coloring pattern is possible by dissolving or distributing a color or a pigment in a sol.

[0037] After the layered product for thin film formation by which the sol stuck to the pattern portion removes sol liquid, it is dried. The method of blowing away as a method of removing sol liquid, by the method and air blow to rinse etc. can be used.

[0038] Dryness is dried from 30 minutes above 100 degrees C for 2 hours in order to advance further the gelling of a sol particle

which stuck to the exposure portion of a photosensitive layer. Drying temperature is making it as high as possible by the tolerance of the substrate to be used and the functional material made to contain in sol liquid, and serves as a film which was more excellent in stiff resistance. When a silica sol is used as a sol using a glass substrate, a substituent organic by heating of 400 degrees C or more \*\*\*\*s, and it becomes a metallic-oxide thin film.

[0039] According to such a thin film pattern formation process, as shown in drawing 1 (b), layered product 104' for thin film formation by which patterning was carried out to the request is obtained.

[0040] The pattern thin film which has irregularity in it like drawing 1 (d) like the pre group of an optical disk substrate if the photosensitive layer which was exposed completely and remained is made to decompose into a glass front face and it removes on it so that it may be shown subsequently to drawing 1 (c) when irregularity is required is obtained. As a method of removing an unnecessary photosensitive layer, there are a method of vaporizing by heating and the method of removing using a solvent. When heating removes, it is enough above 200 degrees C at heating for 10 - 60 minutes. In this case, a sol particle does not need to have functionality.

[0041] Moreover, if the process of drawing 1 (a) - (b) is repeated using the sol liquid of combination which changes an exposure portion and is different, patterning of the thin film from which a function differs can be carried out simply on the same base material.

[0042] The patternizing which was a big problem is solvable by the thin film coating technology by the sol-gel method with such simple operation. Moreover, with the photopolymer constituent of this invention, exposure becomes possible more for a short time, and productivity improves.

[0043] As mentioned above, the photo lithography process using the resist required of the thin film pattern formation method of this invention for patterning is unnecessary. Moreover, if the photosensitive layer of the unexposed section is not removed, the pattern thin film formed by this method becomes a flat layer without irregularity, and if it removes, it can be chosen by the function for which it asks from the ability of an irregular pattern thin film to be formed.

[0044] Moreover, since it has the feature which can form the detailed pattern thin film which has the resolution of submicron order since the resolution of patterning of the photolysis of a photosensitive layer is high, it is suitable also for processing of a concavo-convex front face higher-density than the stamper method.

[0045] This technology has a wide application range and the base material to be used and thin film patterning which has various functions by the material of a sol are possible for it.

[0046]

[Example] Although the following examples explain this invention further, this invention is not limited to these. All "%s" used by this example is weight criteria.

[0047]

[The example 1 of manufacture] 1000ml flask equipped with the agitator was filled up with toluene 400ml and sodium 13.3g. After distributing sodium minutely in toluene by carrying out high-speed churning, phenylmethyl chlorosilane 61.6g was added here. Subsequently, the temperature up of the contents of this flask was carried out to 111 degrees C all over the yellow room which intercepted ultraviolet rays, and the polymerization was performed by agitating for 5 hours. Then, by adding ethanol into the reaction mixture obtained, superfluous sodium was made to deactivate and the organic layer was separated by rinsing. Polysilane was settled by supplying this organic layer in ethanol. By making the obtained crude poly methylphenyl silane reprecipitate from toluene-ethanol 3 times, the poly methylphenyl silane of weight average molecular weight 200,000 was obtained.

[0048]

[Example 1] The poly methylphenyl silane 100 weight section obtained in the example 1 of manufacture, and 2, the 4-screw -6 (TORIKURORO methyl) -(p-methoxyphenyl vinyl)- 1,3,5-triazine (TAZ-110) (product made from green chemistry) 10 weight section, And 3, 3', 4, and the 4'-tetrapod-(tert-butyl peroxide carbonyl) benzophenone (BTTB) (Nippon Oil & Fats make) 15 weight section were dissolved in toluene, and 10% of toluene solution was obtained. The spin coat of this was carried out on the quartz substrate, and the thin film of 0.2 micrometers of thickness was obtained. It asked for the sensitivity to the photolysis of polysilane about this thin film.

[0049] the product made from the Otsuka electron -- the ultraviolet-absorption spectrum was measured using MCPD-1000 and UV irradiation time until absorption of  $\lambda_{max}$  of polysilane is set to one half was made into sensitivity However, the ultrahigh pressure mercury lamp made from GS (CL-50-200A, 500W) performed UV irradiation. A result is as being shown in Table 1.

[0050]

[Example 2] The sensitometry was performed like [ section / triphenyl phosphine oxide (TPPO) (made in Tokyo Chemicals) 10 weight / the same polysilane 100 weight section as an example 1, 10 weight sections of TAZ-110, and ] the example 1. A result is shown in Table 1.

[0051]

[The example 1 of comparison] The sensitometry was performed like [ section / polysilane 100 weight / same / as an example 1 ] the example 1. A result is shown in Table 1.

[0052]

[The examples 2 and 3 of comparison] The sensitometry was performed like [ sections / 10 weight sections or 20 weight sections / the same polysilane 100 weight section as an example 1, and / of TAZ-110 ] the example 1. A result is shown in Table 1.

[0053]

[The examples 4-7 of comparison] The sensitometry was performed like [ sections / weight / the same polysilane 100 weight section as an example 1, 15 weight sections of BTTB, 30 weight sections, 10 weight sections of TPPO, or / 20 ] the example 1. A result is shown in Table 1.

[0054]

[Example 3] The same polysilane 100 weight section as an example 1, 2, 4, the 6-tris (TORIKURORO methyl) 1,3,5-triazine (TCMT) (product made from green chemistry) 10 weight section and 15 weight sections of BTTB and coumarin system coloring matter 3, and the 3'-carbonyl screw (7-diethylamino coumarin) (product made from KODAKKU) 5 weight section were dissolved in THF, and 10% of THF solution was obtained. Sample production was carried out like the example 1 using this.

[0055] Sensitivity was made into light irradiation time until absorption of lambdamax of polysilane is set to one half. However, light 440nm or less was cut into light irradiation with the filter using the ultrahigh pressure mercury lamp made from GS (CL-50-200A, 500W). A result is shown in Table 2.

[0056]

[The examples 8 and 9 of comparison] The sensitometry was performed like [ section / coumarin system coloring matter 5 weight / same / the same polysilane 100 weight section as an example 1, 10 weight sections of TCMT and 15 weight sections of BTTB, or / as an example 3 ] the example 3. A result is shown in Table 2.

[0057]

[Table 1]

Additive (weight section to the polysilane 100 weight section)

Example No. TAZ-110 BTTB TPPO Exposure time (second) 1 10 15 0 12 2 10 0 10 The example 1 of 19 comparison 0 0 0 The example 2 of 62 comparison 10 0 0 The example 3 of 50 comparison 20 0 0 Example of 25 comparison 4 0 15 0 Example 5 of 43 comparison 0 30 Example 6 of 0 42 comparison 0 0 Example 700 of 10 58 comparison 20 56 [0058]

[Table 2]

Additive (weight section to the polysilane 100 weight section) Example No. TCMT BTTB Coumarin Exposure time (second) 3 10 15 5 Example 8 of 120 comparison 10 15 0 Example 9 of 440 comparison 10 0 5 630 [0059]

[The example 2 of manufacture] Tetrapod ethoxy silane 13g, ethanol 20g, and 13g of water were put into the beaker, making it agitate, 0.1g of concentrated hydrochloric acids was added, at 30 degrees C, it agitates for 2 hours, hydrolysis / dehydration condensation was carried out, and the sol was adjusted. 43g [ of water ] and acetonitrile 10g was further added to this, and it considered as the silica sol for being immersed.

[0060]

[Example 4] The same toluene solution of combination as an example 1 was applied so that a spin coater ("PRS-14" by the DINA part company) might be used for a glass substrate with a 5cm[ 5cm by ] x thickness of 0.11cm and dryness thickness might be set to 2 micrometers. The photo mask made from a quartz was piled up on the obtained layered product for thin film pattern formation, the ultrahigh-pressure-mercury-lamp parallel aligner (CL[ by Japan Storage Battery Co., Ltd. ]-50-200A) was used for this, and it exposed to the ultraviolet rays of the quantity of light of 0.5 J/cm<sup>2</sup>. After removing a photo mask, the layered product in which the latent image was formed was immersed in the sol of the example 2 of manufacture for 5 minutes. The pattern thin film of silica gel was obtained after being immersed by performing rinsing and making it dry at 200 degrees C for 30 minutes. [0061] Furthermore, when ultraviolet rays are completely irradiated to this thin film pattern formation layered product with the quantity of light of 0.5 J/cm<sup>2</sup> using above equipment and it was made to dry for 30 minutes at 200 degrees C, the volatile-matter solution of the photosensitive layers other than the pattern of silica gel was carried out, and the concavo-convex pattern of the thin film of silica gel was formed on the glass substrate. It changed to the glass of perfect silicon oxide by furthermore calcinating this at 600 degrees C for 30 minutes, and when the concavo-convex profile was measured by Japanese vacuum tabulation side configuration measuring device Dektak (Dektak) 3ST, the pre groove with a height of 0.5 micrometers was able to be formed. Thus, detailed irregularity processing on the front face of glass was possible, without using the stamper method and the etching method.

[0062]

[The example 10 of comparison] When it performed that it was the same as that of an example 4 using the polysilane 10% toluene solution of the example 1 of manufacture, since a clear latent image was not formed, a sol was not established, and enough concavo-convex patterns were not obtained.

[0063]

[The example 3 of manufacture] After having added 10g of pigments for each colors to the solution which consists of tetrapod ethoxy silane 25g, ethanol 25g, and 17g of water, adding glass-bead 100g further and making it distribute at 20 degrees C for 2 hours, 0.3g of hydrochloric acids was added, and at 20 degrees C, it distributed for 2 hours and adjusted. Moreover, the sol solution of the same combination which has not added the coloring matter was adjusted, coloring sol 10g was mixed with 30g of this sol solution, 30g of water was added further, and it considered as the sol solution for coloring.

[0064] As a pigment for red, "microphone loris (Microlith) red 2B WA" by Ciba-Geigy was used as a pigment for blue, and the "IRUGA light (Irgalite) green GLN nu" by Ciba-Geigy was used as "microphone loris blue 4GWA" by Ciba-Geigy, and a pigment for greens.

[0065]

[Example 5] On the glass substrate with a 5cm[ 5cm by ] x thickness of 0.11cm, the spin coater was used and the same toluene solution of combination as an example 1 was applied. Subsequently, the photosensitive layer with a thickness of 2 micrometers was formed by drying this paint film.

[0066] The silver salt negative film with which the transparency pattern for red of a light filter was formed on the obtained filter material was piled up, and 0.5J /of this layered product was exposed to the ultraviolet rays of the quantity of light of 2 cm using the ultrahigh pressure mercury lamp. After removing a silver salt negative film, the filter material in which the latent image was formed was flooded with the coloring sol solution for red of the example 3 of manufacture.

[0067] Subsequently, after exposing in piles the silver salt negative film with which the transparency pattern for blue of a light filter was formed and forming a latent image instead of being the silver salt negative film with which the transparency pattern for red of a light filter was formed, two amorous glance was colored using the coloring sol for blue.

[0068] Similarly three amorous glance was colored using the silver salt negative film with which the transparency pattern for greens of a light filter was formed, and the coloring sol for greens, and the light filter was obtained.

[0069] The obtained light filters were R:3%, G:6%, and B:4% in the maximum absorption wavelength portion, as a result of there being no color mixture at high transparence and measuring the spectral transmittance of a light filter using Otsuka electronic MCPD-1000.

[0070]

[The example 11 of comparison] When it performed that it was the same as that of an example 5 using the polysilane 10% toluene solution of the example 1 of manufacture, a latent image was not clearly formed of exposure, and sufficient coloring was not obtained even if immersed in the sol.

[0071]

[Effect of the Invention] The sensitivity to the photolysis of polysilane improved and the photopolymer constituent with the short time which a photolysis takes, and the pattern formation method using it were offered.

---

[Translation done.]